Ueber die Synthese

des

Benzoylessigaethers

und der

ortho meta und para Dimethyldibenzyle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München.

von

Oscar Lowman

aus Cincinnati, Ohio U. S. A.

München, 1887.

Kgl. Hof- & Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber die Synthese

des

Benzoylessigaethers

und der

ortho meta und para Dimethyldibenzyle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München.

von

Oscar Lowman

aus Cincinnati, Ohio U. S. A.

München, 1887.

Kgl. Hof- & Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548321_0076

Meinen theuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. von Baeyer für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf dieser Arbeit verfolgte, wie Herrn Dr. L. Claisen, mit welchem ich gemeinschaftlich die im ersten Theile beschriebene Methode zur Darstellung des Benzoylessigaethers ausgearbeitet habe, sowohl wie Herrn Dr. A. H. Perkin jr., auf dessen Anregung der zweite Theil dieser Arbeit entstand, meinen besten Dank auszusprechen.

Die Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf organische Säureaether ist eine Reaction, die gerade besonders in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hat.

Bekanntlich wurde vor einer Reihe von Jahren einerseits von Geuther, und andererseits von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Essigaether der Acetessigaether erhalten, welche Substanz unbedingt als einer der weitaus reactionsfähigsten Körper unter den organischen Verbindungen zu betrachten ist. Trotzdem und trotz der unzählig vielen schönen Arbeiten und Synthesen, die damit ausgeführt worden sind, ist man immer noch nicht im Klaren über die wahre Natur des Acetessigaethers. Man konnte mit eben so viel Recht die Formel von Geuther,

$$CH_3\ C(OH) = CH\ CO_2\ R$$

wie auch die Formel von Frankland und Duppa

$$CH_3\ CO\ CH_2\ CO_2\ R$$

für den Acetessigaether annehmen, weil er je nach den darauf einwirkenden Reagenzien, bald wie ein Ketone, bald wie ein Alcohol sich verhält.

Zur Erklärung der Vorgänge bei der Acetessigaetherbildung pflegt man, nach Frankland und Duppa's Vorgänge anzunehmen, dass unter Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Natrium, zunächst ein natriumsubstituirter Essigaether

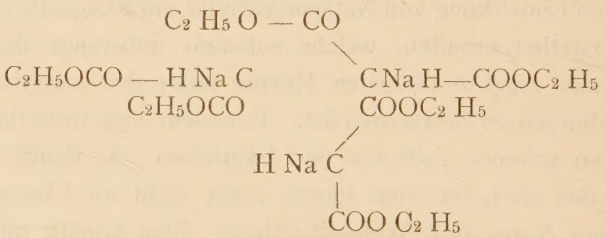
$$\begin{array}{l} CH_2\ Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

gebildet wird. Auf dieses hypothetische Zwischenproduct wirkt dann ein zweites Essigaethermolekül in der Weise ein, dass nach dem Schema,

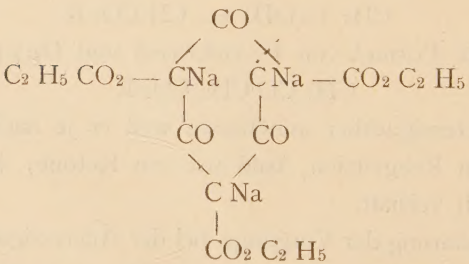
$$\begin{array}{l} CH\,Na\,H \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5\,OCOCH_3 = \begin{array}{l} CH\,Na\,COCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5\,OH$$

Alcohol abgespalten, und ein Wasserstoffatom des Natriumessigaethers durch die Acetylgruppe ersetzt wird.

Die Frage nach dem Vorgang, wie es sich bei der Acetessigaethersynthese abspielt, ist mehrfach discutirt worden. So giebt von Baeyer*) der Frankland-Duppa'schen Auffassung den Vorzug, weil es ihm gelang, durch Einwirkung von Natriummalonsäureaether auf Malonsäureaether den Phloroglucintricarbonsäureaether zu erhalten nach der Gleichung,



Drei Molecüle Natriummalonsäureaether.



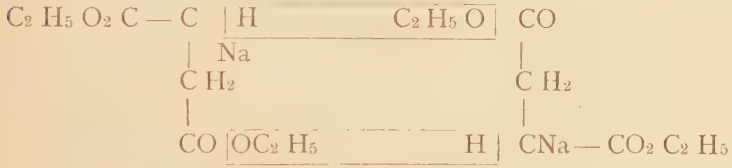
Natriumphloroglucintricarbonsäureaether.

Durch seine Versuche kam v. Baeyer zum Schlusse, dass es höchst wahrscheinlich sei, dass die Aether fetter Säuren,

*) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XVIII, 3454.

unabhängig davon ob sie ein oder zwei basich, ob sie β Ketonsäuren sind oder nicht, bei der Einwirkung von Natrium zunächst eine α Natriumverbindung liefern, welche dann mit einem zweiten Molecule des Aethers, unter Alcoholaustritt, eine der Acetessigaetherbildung entsprechende Condensation erfahren kann.

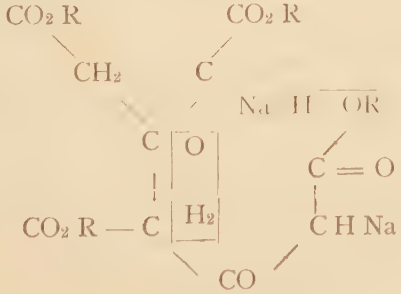
Demnach wäre die Bildung von Succinylobernsteinsäureaether aus Bernsteinsäureaether und Natriumaethylat in folgender Weise zu formuliren:



Zwei Molecule Bernsteinsäureaether.

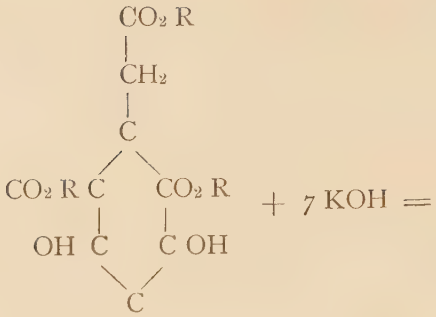
Diese theoretischen Schlüsse von Baeyer waren die Veranlassung, das Studium der Einwirkung von Natriumaethylat welche bisher auf Essigaether und Bernsteinsäureaether beschränkt war — auf die verschiedensten Säureaether auszudehnen und schon jetzt haben sie reichlich Frucht getragen.

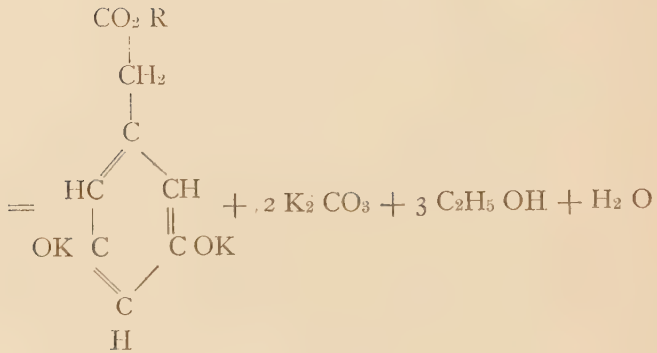
So konnten Cornelius und v. Pechmann*) durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Acetondicarbonsäureaether zur Synthese der Dioxyphenylessigsäure und des Orcins gelangen.



Zwei Molecüle Acetondicarbonsäureaether

*) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XIX, 1447.





1. 3. 5. Dioxyphenylessigsäure.

Durch Behandlung von Oxalsäureaether und Essigaether mit Natriumaethylat gelang es W. Wislecenus*) Oxalessigaether darzustellen, nach der Gleichung:

$CO_2R - COOR$ + $HCHNaCO_2R$ =

Oxalsäureaether — Essigaether

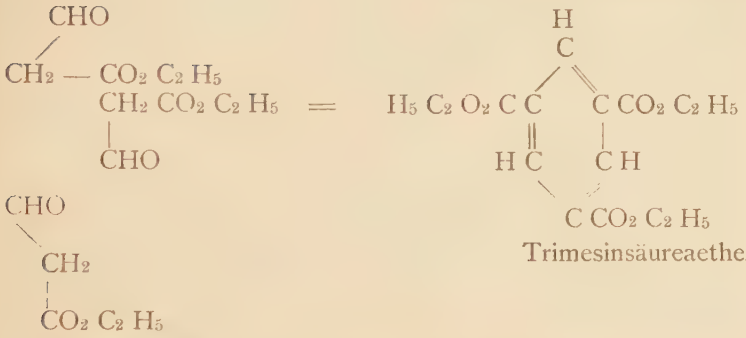
$CO_2R\,CO\,CH\,Na\,CO_2R + C_2H_5OH$

Oxalessigaether.

Durch Einwirkung von Natriumaethylat auf ein Gemisch von Ameisensäureaether und Essigaether entsteht nach Piutti**):

*) Ber. der Deutch. Chem. Ges. XIX, 3225.
**) „ „ „ „ „ XX, 537.

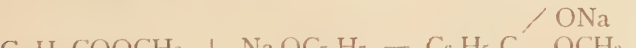
Hypoth. Zwischenproduct.

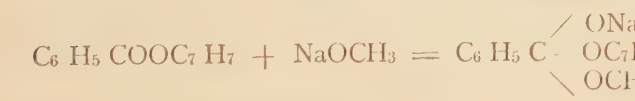


Trimesinsäureaether.

Vorliegende Arbeit liefert durch die Synthese von Benzoylessigaether aus Benzoesäureaether, Essigaether und Natriumaethylat einen weiteren Beitrag zur Kenntniss der Vereinigung verschiedener Säureaether durch Natriumaethylat.

Die Vorgänge bei den Acetessigaethersynthesen können aber auch auf eine andere Weise erklärt werden als oben auseinandergesetzt. Nach den Beobachtungen von Claisen*) verbinden sich organische Saureaether mit Natriumalkylaten nach folgender Gleichung:





unter Bildung von Orthoderivaten.

Bedenkt man nun die grosse Affinität des Natriums für Sauerstoff, so könnte man sich vorstellen, dass unter Zerstorung

*) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. XX, 646.

eines Theils des Essigaethers) zunächst Natriumaethylat und durch Addition desselben an Essigaether, eine Orthoverbindung,

$$CH_3\,C\begin{cases} OC_2H_5\ ^{*)} \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{cases}$$

gebildet wird, die dann durch Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Essigaether, unter Abspaltung zwei Molekül Alcohol, in Natracetessigaether übergeht:

$$CH_3\,C\begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 + H_2 \\ ONa \end{cases} CH\,COOC_2H_5 =$$

$$CH_3\,C\,(ONa) : CHCO_2\,C_2H_5\ ^{**)} + 2C_2H_5\,OH$$

Verschiedene Gründe scheinen mich für eine solche Auffassung des Vorgangs zu sprechen. Zunächst die Beobachtungen

---

*) Die Möglichkeit, dass die Condensation des Essigaethers zu Acetessigaether durch eine additionelle Verbindung des ersteren mit Natriumaethylat vermittelt werde, ist auch von v. Baeyer schon in Betracht gezogen und selbst experimentell geprüft worden. Der negative Ausfall eines diesbezüglichen Versuches beim Bernsteinsäureaether bewog ihn, der obigen Frankland-Duppa'schen Auffassung denn Vorzug zu geben.

**) Diese zuerst von Geuther für den Acetessigaether aufgestellte Formel

$$CH_3\,C\,(OH)\,CH\,CO_2\,C_2H_5$$

ist aus manchen Gründen wahrscheinlicher als die meist gebrauchte

$$CH_3\,CO\,CH_2\,CO_2\,C_2H_5$$

Vor mehreren Jahren hat Claisen gezeigt, dass Aceton sich sehr leicht mit Benzaldehyd zu Dibenzalaceton vereinigt, so leicht, dass es nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln gelingt, die Reaction bei der Bildung des Monobenzalacetons innezuhalten. Es ist kein Grund ersichtlich, warum der Acetessigaether, als Acetoncarbonsäureaether betrachtet, sich nicht ebenso verhalten sollte, während es thatsächlich, wie die Versuche Claisens gezeigt haben, auf keine Weise gelingt, in den Monobenzalacetessigaether ein zweites Benzalradical einzuführen. Dies erklärt sich leicht, wann man die Umsetzung des Acetessigaethers mit Benzaldehyd in folgender Weise formulirt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO- \\ \| \\ C - \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \begin{array}{l} H \\ \\ + O \\ H \end{array} CHC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-O \\ \| \quad | \\ C--CH\text{-}C_6H_5 \\ | \\ COOC\,H_5 \end{array}$$

von Geuther (Zeitschrift für Chemie 1868, 652), dass durch Erhitzen von Natriumaethylat mit Essigaether, also unter Bedingungen, wo man doch eher die Bildung eines Additionsproductes wie von Natriumessigaether erwarten sollte, in der That Acetessigaether resp. Natracetessigaether gebildet wird. Mehr aber noch sprechen dafür, wie mir scheint, die allgemeinen Vorgänge, die sich aus den Arbeiten Kekulé's und v. Baeyer's bezüglich der Vorgänge bei den Aldehydcondensationen entwickelt haben. Wie der eigentlichen Condensation des Acetaldehyds sehr wahrscheinlich die Bildung einer additionellen Orthoverbindung, etwa eines Chlorhydrin, $CH_3 . CH \lessdot {OH \atop Cl,}$ vorausgeht, das nun mit einem zweiten Molekül Aldehyd, unter Wasser- oder unter Salzsäure-Austritt, Aldol, Monochlorbutyraldehyd, oder Crotonaldehyd, erzeugt, so konnte auch die Condensation zweier Essigaethermoleküle zu Acetessigaether durch solche intermediär entstehende Additionsproducte vermittelt werden. Beide Vorgänge würden sich dann unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte betrachten und auf dieselbe Ursache zurückführen lassen; auf das Bestreben des mit negativen Gruppen überlasteten Kohlenstoffatoms, eine oder mehrere dieser Gruppen gegen die Kohlenstoffaffinitäten eines benachbarten Moleküls auszutauschen, und so eine stabile Verbindung, das betreffende Condensationsproduct zu bilden.

das entstehende Product ist eben kein Keton mehr, noch kann es sich in ein solches umlagern und wird sich also einem zweiten Molekül Benzaldehyd gegenüber nicht mehr wie ein Keton verhalten. Für den Nitrosoacetessigaether würde dann ebenfalls die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C{=}NOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{in} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{-}O \\ \| \quad | \\ C{-}NOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

abzuändern sein.

Zur Prüfung der entwickelten Anschauungen wurden einige Versuche angestellt, ob sich aus dem Additionsproducte von Benzoeaether und Natriumaethylat, durch Einwirkung von Essigaether Benzoylessigaether würde erhalten lassen:

$$C_6H_5C\begin{cases}OH_5C_2\\ OC_2H_5 + H_2\\ ONa\end{cases}CH\,COOC_2H_5 =$$

$$C_6H_5C(ONa) = CH\,COOC_2H_5 + 2CH_5OH$$

Das Experiment hat diese theoretische Betrachtungen in hohem Grade bestätigt und dadurch ist der Benzoylessigaether der soweit nur auf sehr mühsamen Wegen — aus Phenylpropriolsäureaether*) oder aus Diazoessigaether und Benzaldehyd**) — zu verschaffen war, ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Experimenteller Theil.

Die zuletzt auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen waren nun Veranlassung zu folgenden experimentellen Versuchen.

Benzoesäureaether wurde mit einer Lösung von Natrium in Alcohol erhitzt, bis die Masse zu dem Additionsproduct

$$C_6H_5C\begin{cases}ONa\\ OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{cases}$$

erstarrt war, und darauf Essigaether zugegeben, und die Mischung in geschlossenem Gefässe im Wasserbade erwärmt. Da merkliche Mengen von Benzoylessigaether nicht entstanden waren, wurde der Versuch mit alkoholfreiem Natriumaethylat wiederholt.

---

*) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. XVI, 2128.
**) „ „ „ „ „ XVIII, 2373.

Die Darstellung grösserer Mengen Natriumaethylat, wie sie für die folgenden Versuche erforderlich waren, ist eine ziemlich unbequeme Operation, da die vollständige Austreibung des Alcohols, wie schon Geuther mittheilte, erst bei etwa 200° C stattfindet und selbst bei dieser hohen Temperatur ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt.

Glaskolben sind für diesen Zweck wenig geeignet, da sie fast regelmässig springen, und auch kein gleichmässiges Erhitzen der Masse gestatten, an den Wänden ist die Austreibung des Alcohols längst beendet, während sich im Innern noch ein Kern von alcoholartigen Aethylat befindet, — der wegen der schlechten Leitungsfähigkeit des lockeren Productes seinen Alcohol nur langsam abgiebt. Viel zweckmässiger verwendet man daher lange schmale Kupfercylinder (von etwa der Form der Frankland'schen Digestorien für die Bereitung des Zinkaethylats), die oben mit aufschraubbarem Deckel und einem seitlichen Abzugsrohr für den abdestillirenden Alcohol versehen sind. In diesen Apparat füllt man die alcoholhaltige Natriumaethylatlösung ein, destillirt aus dem Oelbad den Alcohol ab, löst in dem Alcohol neues Natrium auf, füllt wieder nach und wiederholt dies so oft, bis der Kupferapparat zu zwei Drittel mit festem Natriumaethylat angefüllt ist; darauf wird die Temperatur des Oelbades auf 200—220° C gesteigert und die letzte Menge des Alcohols unter stetem Durchleiten eines Wasserstoffstromes entfernt. Mit einem solchen etwa 3 Liter fassenden Apparate lässt sich ein halbes Kilo Natriumaethylat bequem in 1½—2 Tagen darstellen.

140 gr (1 Molekul) fein pulverisirtes Natriumaethylat wurde in einem Kolben mit 300 gr Benzoeaether (1 Mol.) auf den Wasserbade erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Mischung sich in einen compacten, etwas bräunlich gefärbten Kuchen verwandelt hatte

$$C_6H_5CO-Na \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Dieser wurde mit einem Ueberschuss von Essigaether (350 gr) gut durchgemischt und das Ganze 15 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die erkaltete Masse versetzte ich mit Eisessig (150 gr), dann mit Wasser, wusch das ausgefallene Oel mit Sodalösung, trocknete es über Pottasche und unterwarf es bei sehr niedrigem Druck (20 mm) der fractionirten Destillation. Zunächst ging etwas Acetessigaether, dann bei 110°—120° C. eine erhebliche Menge von unverändertem Benzoesäureaether, hierauf nach raschem Steigen des Thermometers auf 160° C, reiner bei 165°—175° C siedender Benzoesäureaether über; während eine kleine Menge von Dehydrobenzoylesssigsäure im Rückstand verblieb. Dies zeigt also, dass der Benzoylessigsäureaether bei sehr niedrigem Drucke fast unzersetzt destillirbar ist, während er sich nach Perkins Angabe bei gewöhnlichen und selbst bei mittlerem Druck (200 -300 mm) grössten Theils zersetzt. Der Aether erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein, viel reiner als der aus Phenylpropriolsäureaether dargestellte, der sich nur durch ein ziemlich umständliches Reinigungsverfahren (durch Ueberführung in die Natriumverbindung u. s. w.) von seinen Beimengungen befreien lässt.

Der Benzoylessigaether bildet ein schwach, etwas gelb gefärbtes Oel von angenehmen etwas an Acetessigaether erinnernden Geruch, das sich vollkommen in Natronlauge auflöst und durch Schwefelsäure wieder unverändert ausfällt. Er zeigt alle die von Perkin beobachteten Eigenschaften: durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung roth gefärbt: beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt er sich in Acetophenon, Kohlensäure und Alcohol. Beim Erhitzen über den Siedepunkt in einem Reagenzrohr für etliche 7 Minuten bildet sich quantitativ und sofort vollständig reine Dehydrobenzoylessigsäure vom Schmelzpunkt 171—172° Durch Behandlung der Natriumverbindung

$$C_6 H_5 CO CH Na CO_2 C_2 H_5.$$

mit Jod in aetherische Lösung bildet sich Dibenzoylbernsteinsäureaether vom Schmelzpunkt 126—128° C. Die Analyse des reinen bei 165—175° C siedenden (20 mm Druck) Productes ergab:

0,0791 gr Substanz gab 0,197 gr CO_2 und 0,046 gr H_2O.

Berechnet für

$C_6H_5CO\,CH_2\,CO_2\,C_2H_5$	Gefunden
C 68.62	67.92
H 6.42	6.40

Die Ausbeute an reinen Aether betrug etwa 100 gr, also gegen 33 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzoeaethers. Da man allen unveränderten Benzoesäureaether und Essigaether zurückgewinnt und sofort wieder zu einem neuen Versuche anwenden kann, so geht nur das angewandte Natriumaethylat verloren.

Die oben angewandten Bedingungen sind die günstigsten zur Benzoylessigaether-Bildung. Ich habe versucht, durch Erhitzen auf höhere Temperatur (130°—150°) diese Ausbeute zu steigern, aber ohne Erfolg. Im Gegentheil war die Menge eher geringer, während andererseits durch blosses Stehenlassen von Natriumaethylat mit einer Mischung von Benzoesäureaether und Essigaether bei gewöhnlicher Temperatur fast dieselbe Ausbeute erzielt wurde wie bei dem beschriebenen Versuch.

Es scheint also, dass die Temperatur hier von keinem wesentlichen Einfluss ist, dass dagegen der austretende Alcohol der Reaction eine Grenze setzt, sowie etwa bei der Bildung von Sulfosäuren das austretende Wasser schliesslich die weitere Einwirkung der Säure verhindert.

Ich habe ferner versucht, durch Einwirkung eines Gemisches von Chlorzink und Natriumaethylat eine bessere Ausbeute zu erzielen. Mein Gedanke war, dass das Zinkchlorid sich mit dem Natriumaethylat zunächst zu Zinkaethylat umsetzt und dieses mit dem Essigaether dann Zinkacetessig-

aether erzeugen würde. Der Versuch zeigte indessen, dass unter solchen Verhältnissen kaum eine Condensation des Essigaethers zu Acetessigaether stattfand. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemenge von Benzoesäureaether und Essigaether kann auch Benzoylessigaether erhalten werden: die Ausbeute kommt der obenangegebenen ziemlich gleich.

Dass die hier beschriebenen Synthese des Benzoylessigaethers wirklich in der durch die folgende ausgedrückte Weise

$$C_6H_5C\left[\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}+\begin{matrix}\\H\\H\end{matrix}\right]CHCO_2C_2H_5 =$$

$$C_6H_5C(ONa) : CHCO_2C_2H_5 + 2CH_5OH$$

verläuft, wird durch diese Versuche sehr wahrsheinlich gemacht, aber noch keinewegs bewiesen: im Gegentheil ist nicht zu verschweigen, dass auch bei dem umgekehrten Verfahren beim Erwärmen von Natriumaethylat zunächst mit Essigaether und dann mit Benzoesäureaether ebenfalls, obwohl in viel geringerer Menge, Benzoylessigaether gebildet wird.

II.

Der Benzoylessigaether und seine Derivate sind von Perkin jr. eingehend studirt worden, und es hat sich herausgestellt, dass dieser Körper sich im Wesentlichen so verhält wie der Acetylessigaether und ebenso reactionsfähig ist, wie das auch bei der analogen Constitution des Körpers zu erwarten war. So z. B. kann man mittelst Natrium und Jodalkylen die beiden H Atome in der CH_2 Gruppe durch Alkyle ersetzen.

$C_6H_5CO\,CH\,Na\,CO_2R + IR = C_6H_5CO\,CH\,R\,CO_2R + NaI$

$C_6H_5CO\,C\,Na\,R\,CO_2R + IR' = C_6H_5CO\,CR\,R^1\,CO_2R + NaI$

$C_6H_5CO\,CH_2\,CO_2R + ONOH = C_6H_5COC(NOH)\,CO_2R + H_2O$

$C_6H_5CO\,CH\,Na\,CO_2R + C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2\,CH\,CO_2R$

Beim Erhitzen in einem Probirrohr condensirt sich Benzoylessigaether zu Dehydrobenzoylessigsäure, welcher Körper höchst wahrscheinlich analog der Dehydracetsäure constituirt ist.

Wann man das Natriumsalz des Benzoylessigaethers mit Jod behandelt, so condensiren sich zwei Molecule des Benzoylessigaethers zu Dibenzoylbernsteinsäureaether genau wie aus Acetessigaether der Diacetbernsteinsäureaether entsteht. In den folgenden Versuchen hat sich gezeigt, dass bei Behandlung von Dibenzoylbernsteinsäureaether mit Ammoniak und Phenylhydrazin ähnliche Producte entstehen wie bei der Behandlung von Diacetbernsteinsäureaether mit denselben Reagenzien.

Dibenzoylbernsteinsäureaether.

$C_6H_5CO\,CH\,COOC_2H_5$

$C_6H_5CO\,CH\,CO\,O\,C_2H_5$

Dibenzoylbernsteinsäureaether und seine Zersetzungsproducte sind schon von Perkin jr. studirt worden*) Die Methode zur Bereitung des Dibenzoylbernsteinsäureaethers wurde folgender Weise geändert, da man in der Weise eine bessere Ausbeute und ein reineres Product erhält. Zu 3 gram fein vertheiltes metallisches Natrium mit 200 CC wasserfreien Aether versetzt sehr allmählig 20 gr Benzoylessigaether hinzugefügt. Die Reaction ist eine sehr heftige, und deshalb ist es nöthig, den Kolben mit Ruckflusskühler zu verbinden und mit Wasser zu kühlen.

Unter häufigem Umschütteln löst sich das metallische Natrium grösstentheils auf, und nach dreistündigem Stehen ist die Reaction zu Ende und das Natriumsalz**) des Benzoylessigaethers fällt als pulverige, gelbe Masse aus. Hierauf setzt man unter guter Abkühlung und häufigem Umschütteln die berechnete Menge Jod (in wasserfreiem Aether gelost) hinzu. Zuerst verschwindet die Farbe des Jods sogleich; gegen Ende der Reaction viel langsamer. Das Jodnatrium wird abfiltrirt Das Filtrat mit Schwefeligesäure zur Entfernung des uber

*) Journal of the Chem. Soc. 1885, Vol. XLVII, 263.

**) Es bleibt immer ein Theil des zugesetzten Natriums unverändert und deshalb habe ich versucht, durch Erwärmung auf den Wasserbade die vollständige Umwandlung des Benzoylessigaethers in Natriumsalz zu bewirken. Hierbei wurde aber nach Behandlung des erkälteten Gemisches mit der berechneten Menge Jod ein Product von ganz anderen Eigenschaften erhalten. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alcohol, in welchem es selbst in der Siedhitze sehr schwer löslich ist, bekommt man prachtvolle, tafelartige Crystalle vom Schmelzpunkt 152—154° C. In Aether ist es ziemlich leicht löslich, wie auch im heissen Benzol. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab.

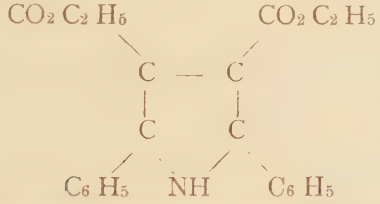
0,1660 gr. Substanz gab 0, 4194 gr CO_2 und 0,0920 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6$	Gefunden
C 69.11	68.85
H 5.76	6.02.

Diese Zahlen stimmen genau für Dibenzoylbernssteinsäureaether. Es ist möglich, dass hierbei drei Molecule Benzoylessigaether sich vereinigt haben, und es wäre interessant, diesen Körper näher zu studiren

schüssigen Jods behandelt und dann wurde der grösste Theil des Aethers abdestillirt. Nach kurzer Zeit verwandelte sich die Masse zu einem fast farblosen Brei von Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alcohol erhält man den Körper vollkommen rein vom Schmelzpunkte 126°—128°. Aus 30 gr Benzoylessigaether wurde in dieser Weise 6 -7 gr reiner Dibenzoylbernsteinsäureaether erhalten.

Diphenylpyrroldicarbonsäureaether.



Wird Dibenzoylbernsteinsäureaether mit starkem (bei 0° C. gesättigten, alkoholischem Ammoniak behandelt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Reaction ein. Erwärmt man dagegen gelinde das Gemisch in einer gewöhnlichen Flasche mit eingeschliffenem Glasstopsel unter häufigem Umschütteln, so tritt sofort Reaction ein. Der Dibenzoylbernsteinsaureaether lost sich allmahlig auf, die Losung farbt sich zuerst gelblich, dann dunkelbraun. Nach etwa 24 stundigem Stehenlassen wird zur Hälfte eingedampft, und bei genugender Concentration crystallisirt der Korper aus in farblosen messbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 144—146°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.1817 gr Substanz gab 0.4846 gr CO_2 und 0.1005 gr N_2O.

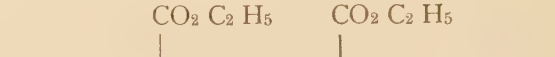
0.1395 gr Substanz gab 5.5 CC Stickstoff bei 714 Barometerstand und 20° Temperatur.

Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_4$	Gefunden
C 72.70	72.74
H 5.78	6.10
N 3.85	4.23
O 17.65.	

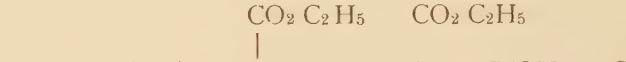
Der Körper löst sich leicht in Aether, heissem Alcohol und Eisessig. Ist dagegen unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkali. Seinen Eigenschaften nach gleicht er vollständig dem von Knorr beschriebenen Dimethylpyrroldicarbonsäureaether. Aus alkoholischer Kalilösung fällt das Kalisalz aus als lockeres, krystallinisches Pulver. Das Pyrrolderivat hat sich gebildet nach folgender Gleichung

$$C_{22}H_{22}O_6 + H_3N = C_{22}H_{21}NO_4 + 2H_2O$$

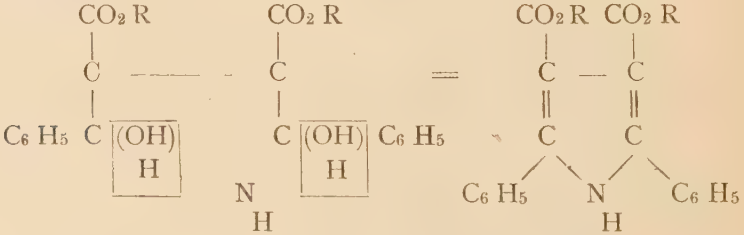
Nach Knorr*) bilden sich bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Diacetbernsteinsäureaether Pyrrolderivate und es ist wohl anzunehmen, dass hier die Reaction in analoger Weise verlauft. Darnach würde sich die Pyrrolbildung auf folgende Weise formuliren lassen. Zuerst wandelt sich der Dibenzoylbernsteinsäureaether



in die labile Form



in welcher er dann ähnlich wie bei der Furfaran-Bildung, mit alkoholischem Ammoniak, unter Abspaltung von $2H_2O$ das Pyrrolderivat bildet



Prof. Dr. Haushofer hatte die Freundlichkeit, einige Crystalle des Diphenylpyrroldicarbonsäureaether mit folgendem Resultat zu messen:

*) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. XVIII, 302.

Krystallsystem monoklin

$a : b : c = 1{,}0590 : 1 : ?$

$\beta = 86^0\ 52'$

Kleine kurzprismatische Krystalle der Combination o P (001) = c, co P (110) = p, ∞P∞ (100) = a. Die Flächenbeschaffenheit gestattete keine genauen Messungen.

Gemessen p : p = (110) (1$\bar{1}$0) = 93° 13′ (seitlich),

a : c = (100) (001) = 93° 8′.

Verseifung des Productes $C_{22} H_{21} NO_4$. Diphenylpyrroldicarbonsäure.

Versuche, den Körper $C_{22} H_{21} NO_4$ zu verseifen in säurer Lösung waren erfolglos, da er ungemein schwierig angegriffen wird. Auch durch alkoholischen Kali tritt Verseifung nur sehr langsam ein, da das Kalisalz $C_{22} H_{20} O_4$ (NK) ausfällt. Durch 24-stündige erhizte, mit viel uberschussige, sehr concentrirte alkoholische Kalilosung wird er verseift zu einem Gemisch von Estersaure und Dicarbonsaure, deren Trennung leicht gelingt durch Losung des mit Mineralsaure gefällten Niederschlages in verdunnter Kalilauge und schwachen Ansauren mit Essigsaure. So fällt nur die Estersäure aus, und auf Zusatz von Schwefelsäure zum Filtrat fällt die Dicarbonsäure als krystalinischer, flockiger Niederschlag aus. Aus sehr verdünntem Alcohol umkrystallisirt erhalt man den Korper in farblosen, dunnen Nadeln, welcher nach dem Trocknen uber Schwefelsaure im Vacuum bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1320 gr Substanz gab 0.3387 gr CO_2 und 0.0545 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18} H_{13} O_4 N$	Gefunden
C 70.35	69.97
H 4.23	4.58

Die Säure schmilzt gegen 190° C unter CO_2 Entwicklung.

Bis (1. 3) dyphenil 5 pyrrazolon.

$C_{30}H_{22}N_4O_2$

Beim Erhitzen von gleichen Theilen Dibenzoylbernsteinsäureaether und Phenylhydrazin in ein Probirrohr im Oelbade auf 180° C vereinigen sich die beiden Substanzen unter Austritt von 2 Molekül Alcohol und 2 Molekül Wasser zu ein Pyrrazolonderivate, nach folgender Gleichung

$$C_{22}H_{22}O_6 + 2C_6H_8N_2 = C_{30}H_{22}N_4O_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O$$

Zur Reinigung des Products fand ich es am zweckmässigsten, den Körper in Natronlauge zu lösen, mit Essigsäure zu fällen und dann mit Wasser, Alkohol und Aether auszukochen. Der Körper schmilzt nur bei sehr hoher Temperatur und ist vollständig unlöslich in allen neutralen Lösungsmitteln. Er löst sich in Natronlauge, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure. In Eisessig gelöst und mit sehr wenig Natriumnitrit versetzt gibt er einen blauen Farbstoff (characteristische Reaction für die Pyrrazolon Derivate), welcher auch gebildet wird bei Zusatz von wenig Natriumnitrit zu einer alkalischen Lösung, und nachfolgendem Ansäuren mit wenig Schwefelsäure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

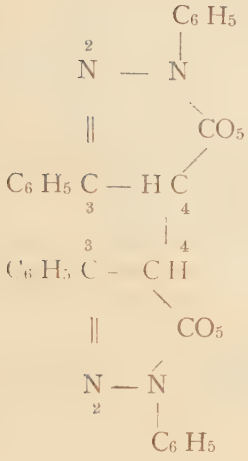
0.185 gr Substanz 0.52 gr CO_2 und 0.0843 gr H_2O.

0.1544 gr Substanz gab 17 cc Stickstoff bei 9° C und 712 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{30}H_{22}N_4O_2$		Gefunden
C	76.59	76.64
H	4.68	5.06
N	11.91	12.38

Die Eigenschaften des Körpers sind die für die Pyrrazolon-Derivate charakteristischen, und demnach käme dem Körper nach den neuesten Anschauungen von Knorr*) folgende Formel zu:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 238—137.



Einwirkung von metallischem Natrium auf gebromte o. m. und p. Xylole.

Von denjenigen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, für welchen man, abgesehen von dem der aromatischen Character bedingenden Benzolkern, eine ringförmige Gruppirung der Kohlenstoffatome anzunehmen genöthigt ist, kennt man bisher nur solche Repräsentanten, die aus einem oder mehreren sechsgliedrigen (Benzol, Naphthalin, Anthracin) oder aus einem sechs- und einem fünfgliedrigen Ringe (Hydrindonaphten Fluoranthren) bestehen; solche mit einem viergliedrigen Kohlenstoffring dagegen sind bisher nicht bekannt oder dargestellt worden

Allerdings hat man einige Zeit geglaubt, im Acenaphten neben einem Benzolkern einen solchen vier-Ring annehmen zu müssen; jedoch scheint diese Annahme durch die neuesten Untersuchungen von Bamberger und Philip*) hinfällig geworden zu sein.

*) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. XX, 237.

Ich habe es desshalb als eine interessante Aufgabe angesehen, die Synthese eines Kohlenwasserstoffes mit einem sechs oder viergliedrigen Ring zu versuchen. Als Ausgangsmaterial fasste ich das ortho Xylylendibromid ins Auge, dem vielleicht die beiden Bromatome durch metallisches Natrium unter Ringschliessung zu entziehen waren. Ich dachte mir die Reaction nach folgendem Schema verlaufend:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + 2Na = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\|\\CH_2\end{cases} + 2NaBr$$

indessen war auch die Möglichkeit einer Reaction im folgenden Sinne ins Auge zu fassen: d. i. die Entstehung eines achtgliedrigen Ringes.

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + 4Na + \begin{matrix}Br-CH_2\\Br-CH_2\end{matrix}\!\!>C_6H_4 =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{cases}\!\!>C_6H_4 + 4NaBr.$$

Diese Reaction würde sich anlehnen an die von Freund*) studirte Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid, wobei bekanntlich das Trimethylen, also ein dreigliedriger Kohlenstoffring erhalten wird.

Bei der experimentellen Prüfung des oben entwickelten Gedankens hat sich nun herausgestellt, dass die Reaction durchaus nicht in dem erwarteten Sinne verläuft, dass vielmehr ein complicirter Vorgang stattfand. Es wurden nämlich als die beiden einzigen Producte der Reaction ortho Dimethyldibenzyl und ortho Xylol erhalten.

Somit ergibt sich aus folgenden Gleichungen das Schema der Reaction:

$$\text{I.}\quad 2C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + Na_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2 - CH_2\\CH_2Br\ BrCH_2\end{cases}\!\!>C_6H_4$$
$$+ 2NaBr.$$

*) Monatshr. f. Chem. 623.

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}CH_2 & - & CH_2\\ CH_2Br & Br & CH_2\end{matrix}C_6H_4 + 2H_2 =$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}CH^2 & - & CH_2\\ CH_3 & & CH_3\end{matrix}C_6H_4 + 2H\,Br.$$

Der zu dieser Reaction nöthige Wasserstoff entsteht wahrscheinlich durch die theilweise Zersetzung eines Theils der Reactionsproducte, welcher Vorgang auch die Entstehung des Orthodimethyldibenzyls erklärt.

Zur Identificirung des Orthodimethyldibenzyls war es nothig, diesen Körper auf synthetischem Wege dazustellen. Die Reaction gelingt leicht durch die Einwirkung von Natrium auf Orthoxylylenmonobromid.

$$2C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_3\end{matrix} + Na_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH_3 \quad CH_3\end{matrix}C_6H_3$$

Der auf diese Weise dargestellte Kohlenwasserstoff ist mit dem aus Orthoxylylendibromid plus Natrium erhaltenen identisch.

Schliesslich schien es interessant, die noch nicht dargestellten meta und para Dimethyldibenzyle darzustellen.

Experimenteller Theil.

Das Orthoxylylenbromid wurde zuerst vou Colson*) dargestellt. Zur Darstellung von grosseren Quantitaten habe ich die folgende Methode als die Beste erprobt. 50 gr reines o. Xylol wurde in einer Retorte mit Rückflusskühler auf 125—130° C in einem Oelbade erhitzt und dazu 160 gr Brom allmahlig mittelst Tropftrichters zugesetzt. Alsdann wird das Product in ein Becherglas gegossen und zum Krystallisiren stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt und auf einen Thonteller gebracht Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform erhalt man es rein vom Schmelzpunkt 93° C.

*) Comp. Rend. 99.40.

20 gr (1 Mol) o. Xylylendibromid und 7 gr (2 Molekül) metallisches Natrium*) wurden 6 Stunden in einem Einschmelzrohr auf 80° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war stets starker Druck vorhanden. Ein Theil des Inhalts des Rohres war verkohlt. Der dunkelgefärbte Inhalt des Rohres war mit Krystallen durchsetzt. Das Reactionsproduct wurde mit Aether versetzt, mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet.

Dann wurde der Aether abdestillirt und die Substanz im Vacuum fractionirt. Zuerst ging ein farbloses Oel über, dann bei viel höherer Temperatur ein, im Kühlrohr erstarrender Körper, welcher nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alcohol bei 68° schmolz.

Das Oel wurde mehrmals über Natrium destillirt und siedete constant bei 142—143° C und erwies sich als reines Orthoxylol.

0.1982 gr Substanz gab 0.6565 gr CO_2 und 0.178 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)_2$	Gefunden
C 90.5	90.34
H 9.43	9.98

Die oben erwähnten bei 68° schmelzende Krystalle gaben folgende Zahlen bei der Analyse.

0.1162 gr Substanz gab 0.3902 gr CO_2 und 0.0860 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)(CH_3)(CH_2-CH_2)C_6H_4$	Gefunden
C 91.40	91.72
H 8.50	8.23

Die Zahlen stimmen für ein Orthodimethyldibenzyl.

*) Metallisches Natrium kann am besten in sehr fein vertheiltem Zustand erhalten werden, indem man es in einem Kolben mit siedenden Toluol schüttelt. Das Toluol wird abfiltrirt und das Natrium mit Aether gewaschen.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3 & CH_3\\ CH_2-&-CH_2\end{matrix}C_6H_4$$

Da ich denselben Körper glatt aus Orthoxylylbromid $C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3\end{matrix}$ und metallischem Natrium erhalten habe, so ist aller Zweifel über seine Natur beseitigt.

Es entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf Orthoxylylendibromid ungefähr gleiche Theile Orthoxylol und Orthodimethyldibenzyl.

o. Dimethyldibenzyl.

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_3 \quad CH_3\end{matrix}$$

Das Orthoxylylbromid stellte ich nach der Methode von Radziszewski und Wispeck*) dar, indem ich die berechnete Menge Brom dem auf 125—130° C erhitzten Xylol hinzufügte. Die zwischen 200—220° C siedende Fraction wurde für den folgenden Versuch angewendet.

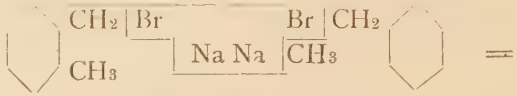
50 gr Orthoxylylbromid in 100 gr reinem Benzol wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade 6 Stunden mit einem Ueberschuss von metallischem Natrium erhitzt. Darauf wurden noch 5 gr Natrium hinzugefügt und auf weitere 5 Stunden bis zur Vollendung der Reaction erhitzt. Dieser Endpunkt ist leicht an dem Verschwinden der die Augen reizenden Dämpfe des Xylylbromid zu erkennen. Man filtrirt vom Bromnatrium und fractionirt nach Abdestilliren des Benzols im Vacuum. Bei 160° ging ein, im Kühlrohr erstarrendes Product über, welches beim Umkrystallisiren aus Aether in grossen leicht messbaren Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°.

0.17 gr Substanz gab 0.5697 gr CO_2 und 0.1375 gr H_2O.

*) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XV, 1743.

Berechnet für $C_{16}H_{18}$		Gefunden
C	91.40	91.35
H	8.50	8.98

Das Orthodimethyldibenzyl ist leicht löslich in heissem Alcohol und Aether. Die obige Reaction verläuft fast ganz glatt und unzweifelhaft nach folgender Gleichung:



$$= C_6H_4\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_3 \quad\; CH_3\end{matrix}C_6H_4 + 2NaBr.$$

Nach den von Herrn Prof. Dr. Haushofer freundlichst ausgeführten Messungen gehört der o Dimethyldibenzyl zu dem rhombischen Krystallsystem.

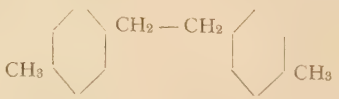
$$a : b : c = 0{,}5481 : 1 : 0{,}5499.$$

Lebhaft glänzende farblose bis blass violetblaue Krystalle der Combination: $\infty \breve{P} \infty$ (010) = 6, $\infty \bar{P} \infty$ (100) = a, P (111) = O; tafelförmig durch Vorwalten der Fläche b, meist nach der Vertikalachse gestreckt. Vollkommen spaltbar nach Fläche b.

	Gemessen	Berechnet
$o : o = (111)(1\bar{1}1) =$	$*137^0\ 43'$	— —
$o : o = (110)(\bar{1}11) =$	$*97^0\ 22'$	— —
$o : 6 = (111)(010) =$	$111^0\ 14'$	$111^0\ 13'$

Ebene der optischen Axen des Makropinakoid (100); Erste Mittellinie die Axe a. Im convergenten polarisirten Lichte kommen auf der Fläche b dünner Krystalle die Interferenzbilder beider Axen zur Erscheinung.

p. Dimethyldibenzyl.



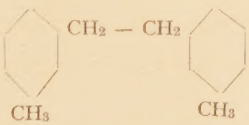
Paraxylylbromid*) Benzol und überschüssiges fein vertheiltes Natrium wurden am Rückflusskühler etwa 10 Stunden erhitzt. Nach dem Abfiltriren des Bromnatriums und Abdestilliren des Benzols wurde im Vacuum fractionirt. Bei 180° C destillirte ein Product, welches im Kühlrohr erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alcohol, in dem es leicht löslich ist, wurde es in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 82—83° C erhalten. Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1513 gr Substanz gab 0.5059 gr CO_2 und 0.117 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}$		Gefunden
C	91.40	91.18
H	8.50	8.59

Paradimethyldibenzyl löst sich sehr leicht in heissem Aether, Ligroin, Chloroform und Alcohol. Der Verlauf der Reaction ist ein ganz glatter.

μ. Dimethyldibenzyl.



Metadixylyl**) Benzol und fein vertheiltes Natrium wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das Product, wie oben erwähnt, weiter behandelt. Beim Fractioniren ging die Hauptmenge zwischen 160—170° als farbloses Oel über, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Die Analyse ergab:

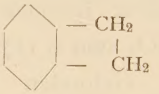
1418 gr Substanz gab 0.4735 gr CO_2 und 0.1116 gr H_2O.

*) von Radziszweski und Wispeck. Ber. der Deutsch. chem. Ges. XV, 1741.

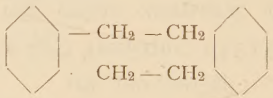
**) v. Radziszweski und Wispeck. Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. XV, 1741. Fraction 215—220° angewendet.

Berechnet für $C_{16}H_{18}$		Gefunden
C	91.40	91.06
H	8.50	8.76

Während also metallisches Natrium die Bromxylyle glatt in dimethylirte Dibenzyle überführt, verläuft die Einwirkung desselben auf Xylylendibromid in complicirterer Weise. Jedenfalls führt sie nicht zu einem Körper.



oder



was vielleicht darin seinen Grund hat, dass die Tendenz des Kohlenstoffs, vier- oder achtgliedrige Ringe zu bilden, eine sehr schwache oder vielleicht gar nicht vorhanden ist